

jj)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-9962

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)1月17日  
 C 09 B 67/50 Z 7433-4H  
 47/04 7537-4H  
 G 03 G 5/06 3 7 1 6906-2H  
 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑭発明の名称 フタロシアニン結晶とその製造方法及びこれを用いた電子写真感光体

⑰特 願 平1-144889

⑱出 願 平1(1989)6月6日

⑲発 明 者 高 野 繁 正 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲発 明 者 三 村 義 和 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲発 明 者 松 井 直 之 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲発 明 者 五 藤 智 久 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑲発 明 者 薄 葉 三 夫 東京都品川区西五反田7丁目9番4号 東北加工株式会社内  
 ⑲出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号  
 ⑲代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称 フタロシアニン結晶とその製造方法  
 およびこれを用いた電子写真感光体

特許請求の範囲

(1) 無金属フタロシアニン窒素同構体、金属フタロシアニン窒素同構体、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン、無金属ナフタロシアニンまたは金属ナフタロシアニン(ただし、無金属フタロシアニン窒素同構体、金属フタロシアニン窒素同構体、無金属フタロシアニンおよび金属フタロシアニンはベンゼン核に置換基を有してもよく、また、無金属ナフタロシアニンおよび金属ナフタロシアニンはナフチル核に置換基を有してもよい。)のうちの1種もしくは2種以上を全体で50重量部以下と、チタニルフタロシアニンを100重量部含む組成物結晶であり、その赤外吸収スペクトルにおいてその吸収波数( $\text{cm}^{-1}$ )が、 $1490 \pm 2$ 、 $1415 \pm 2$ 、 $1332 \pm 2$ 、 $1119 \pm 2$ 、 $1072 \pm 2$ 、 $1060 \pm 2$ 、 $961 \pm 2$ 、

$893 \pm 2$ 、 $780 \pm 2$ 、 $751 \pm 2$ 、 $730 \pm 2$ に特徴的な強い吸収を有するフタロシアニン結晶。

(2) CuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $27.3^\circ$ に最大の回折ピークを示し、 $9.7^\circ$ 、 $24.1^\circ$ に強い回折ピークを示す請求項(1)記載のフタロシアニン結晶。

(3) CuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が $27.3^\circ$ に最大の回折ピークを示し、 $7.4^\circ$ 、 $22.3^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $28.5^\circ$ に強い回折ピークを示す請求項(1)記載のフタロシアニン結晶。

(4) 無金属フタロシアニン窒素同構体、金属フタロシアニン窒素同構体、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン、無金属ナフタロシアニンまたは金属ナフタロシアニン(ただし、無金属フタロシアニン窒素同構体、金属フタロシアニン窒素同構体、無金属フタロシアニンおよび金属フタロシアニンはベンゼン核に置換基を有してもよく、また、無金属ナフタロシアニンおよび金属ナフタロシアニンはナフチル核に置換基を有してもよい。)

のうちの1種もしくは2種以上を全体で50重量部以下と、チタルフトロシアニンを100重量部含む非結晶製フトロシアニン組成物をテトラヒドロフランにて処理することを特徴とする、赤外吸収スペクトルにおいて波数( $\text{cm}^{-1}$ )が $1490 \pm 2$ 、 $1415 \pm 2$ 、 $1332 \pm 2$ 、 $1119 \pm 2$ 、 $1072 \pm 2$ 、 $1060 \pm 2$ 、 $961 \pm 2$ 、 $893 \pm 2$ 、 $780 \pm 2$ 、 $751 \pm 2$ 、 $730 \pm 2$ に特徴的な強い吸収を有するフトロシアニン結晶の製造方法。

(5) 導電層と感光層を備えた電子写真感光体において、該感光層中に電荷発生物質と電荷移動物質とを有し、この電荷発生物質として、無金属フトロシアニン窒素同構体、金属フトロシアニン窒素同構体、無金属フトロシアニン、金属フトロシアニン、無金属ナフトロシアニンまたは金属ナフトロシアニン(ただし、無金属フトロシアニン窒素同構体、金属フトロシアニン窒素同構体、無金属フトロシアニンおよび金属フトロシアニンはベンゼン核に置換基を有してもよく、また、無金属ナフトロシアニンおよび金属ナフトロシアニンはナフテル核に置換基を有してもよい。)のうちの1種もし

くは2種以上を全体で50重量部以下と、チタニルフトロシアニンを100重量部含む組成物結晶であり、その赤外吸収スペクトルにおいて、その吸収波数( $\text{cm}^{-1}$ )が、 $1490 \pm 2$ 、 $1415 \pm 2$ 、 $1332 \pm 2$ 、 $1119 \pm 2$ 、 $1072 \pm 2$ 、 $1060 \pm 2$ 、 $961 \pm 2$ 、 $893 \pm 2$ 、 $780 \pm 2$ 、 $751 \pm 2$ 、 $730 \pm 2$ に特徴的な強い吸収を有するフトロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な結晶形を有するチタニルフトロシアニン組成物及びそれを用いた高感度な電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

従来からフトロシアニン類金属フトロシアニン類は、優れた光導伝性を示すことが知られており、一部は、電子写真感光体に使用されている。近年、ノンインパクトプリンタ技術の発展に伴い、レーザ光やLEDを光源とする高画質高速化の可能な電子写真方式の光プリンタが広く普及しつ

つあり、それらの要求に耐える感光体の開発が盛んである。

特にレーザを光源とする場合、小型、安価、簡便さ等の点から、多くは半導体レーザーが用いられるが、現在これらに用いられる半導体レーザーの発振波長は、近赤外域の比較的長波長に限定されている。従って、従来電子写真法の複写機に用いられてきた可視領域に感度を有する、感光体を半導体レーザー用に用いるのは不適當であり、近赤外域に近光感度を持つ感光体が必要となつてきている。

この要求を満たす有機系材料としては従来、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素ピリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フトロシアニン系色素、ナフトキノン系色素等が知られているが、スクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素ピリリウム系色素は長波長化が可能であるが実用的安定性(くり返し特性)に欠け、ポリアゾ系色素は長波長化が

難しく、かつ、製造面で不利であり、ナフトキノン系色素は感度的に難があるのが現状である。

これに対し、フトロシアニン系色素は、600nm以上の長波長域に分光感度のピークがあり、かつ感度も高く、中心金属や、結晶形の種類により、分光感度に変化することから、半導体レーザー用色素として適していると考えられ、精力的に研究開発が行なわれている。

これまで検討が行なわれたフトロシアニン化合物の中で780nm以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、x型無金属フトロシアニン、c型銅フトロシアニン、バナジルフトロシアニン等を挙げることが出来る。

一方、高感度化のために、フトロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表IIIa族及びIV族の金属を中心金属とするフトロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フトロシアニンに関する文献として、例えば特開昭57-211149号、同57-148745号、同59-36254号、

同59-44054号、同59-30541号、同59-31965号、同59-166959号公報などがある。しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る複合型感光体も検討され、このような複合型感光体としては無金属フタロシアニン(特願昭57-66963号)やインジウムフタロシアニン(特願昭59-220493号)を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体であるが、前者は800nm以上の長波長領域において急速に感度が低下する等の欠点を有し、又、後者は電荷発生層を樹脂分散系で作成する場合には実用化に対し感度が不充分である等の欠点を有している。

(発明が解決しようとする課題)

又、特に近年比較的高感度な電子写真特性を持つチタニルフタロシアニンを用いるものについて

(課題を解決するための手段および作用)

本発明者らは上記欠点を改良し、かつ更に高感度な電荷発生剤として実用化できるチタニルフタロシアニンの組成物結晶変態挙動について鋭意検討した結果、きわめて溶剤安定性のある、分散性の良い、高い光電変換効率の新規結晶形の開発に成功し、本発明に至った。

すなわち、チタニルフタロシアニンに後述するような他のフタロシアニン類あるいは、ナフタロシアニン類化合物を添加し、同混合物の非結晶性組成物をテトラヒドロフランにて処理結晶化された新規な赤外吸収スペクトルを示す、優れた光導電性を有するチタニルフタロシアニン組成物に関する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるフタロシアニン類化合物、ナフタロシアニン類化合物は、モーザーおよびトーマスの「フタロシアニン化合物」(ラインホルド社1963)「フタロシアニン」(CRC出版1983)等

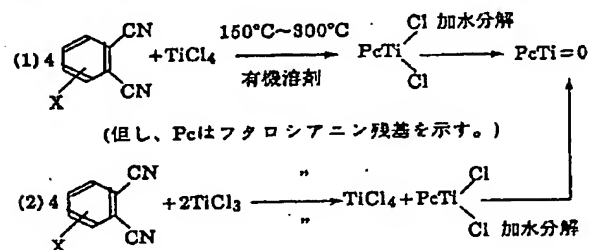
検討されており(特開昭59-49544号公報、同61-23928号公報、同61-109056号公報、同62-275272号公報)各種結晶形により特性に差異があることが知られている。これらの各種結晶形を作成する為には、特別な精製、特殊な溶剤処理を必要としている。その処理溶剤は、分散塗布膜形成時に用いられるものとは異なっている。これは得られる各種結晶が、成長処理溶剤中では、結晶成長し易く、同溶剤を塗布用溶剤として用いると、結晶形、粒径の制御が難しく、塗料の安定性がなく、結果として、静電特性が劣化し、実用上不適当であるからである。その為通常は、塗料化の際には結晶成長を促進し難いクロロホルム等の塩素系溶剤が用いられる。しかしこれらの溶剤は、チタニルフタロシアニンに対して分散性が必ずしも良くなく、塗料の分散安定性の面で問題である。

即ち、塗料化の際に用いる溶剤中で、結晶安定性があり、分散性の良い、更に光感度のすぐれたチタニルフタロシアニン結晶を提供することにある。

の公知方法および他の適当な方法によって得られるものを使用する。

例えばチタニルフタロシアニンは、1,2-ジシアノベンゼン( $\alpha$ -フタロジニトリル)またはその誘導体と金属または金属化合物から公知の方法に従って、容易に合成することができる。

例えば、チタニウムオキシフタロシアニン類の場合、下記(1)または(2)に示す反応式に従って容易に合成することができる。



有機溶剤としては、ニトロベンゼン、キノリン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルエ

タン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が好ましく、反応温度は通常150°C~300°C、特に200°C~250°Cが好ましい。

本発明においては、かくして得られる粗チタニルフタロシアニン化合物を非結晶化処理の後、テトラヒドロフランにて処理する。その際、予め適当な有機溶剤類、たとえば、メタノール、エタノール、インプロピルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類を用いて縮合反応に用いた有機溶剤を除去した後、熱水処理するのが好ましい。特に熱水処理後の洗液のpHが約5~7になるまで洗浄するのが好ましい。

引き続き、2-エトキシエタノール、ジグリム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジ

ン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

又、フタロシアニン窒素同構体としては、各種のポルフィン類、例えばフタロシアニンのベンゼン核の1つ以上をキノリン核に置き換えたテトラビリジノポルフィラジンなどがあり、また金属フタロシアニンとしては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、錫、アルミニウム、チタンなどの各種のものを挙げることができる。

また、フタロシアニン類、ナフタロシアニン類の置換基としては、アミノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、メルカプト基、ハロゲン原子などがあり、スルホン酸基、カルボン酸基または、その金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを比較的簡単なものとして例示することができる。更にベンゼン核にアルキレン基、スルホニル基、カルボニル基、イミノ基などを介して、種々の置換基を導入することができ、これら従来フタロシアニン顔料の技術的分野において凝集防止剤あるいは結晶変換防止剤として公知のもの

の(例えば米国特許第3973981号、同4088507号参照)、もしくは未知のものが挙げられる。各置換基の導入法は公知のものは省略する。又、公知でないものについては実施例中に参考例として記載する。

本発明においてチタニルフタロシアニンとベンゼン核に置換基を有してもよいフタロシアニン窒素同構体もしくは無金属及び金属フタロシアニン、ナフチル核に置換基を有してもよい無金属及び金属ナフタロシアニンとの組成比率は100/50(重量比)以上であればよいが、望ましくは100/20~0.1(重量比)とする。この比以上では、結晶が混晶組成以外に単独結晶を多く含むようになり赤外吸収スペクトルや、X線回折スペクトルでの本発明の新規材料の識別が難しくなる。(以下これらの混合組成物についてチタニルフタロシアニン組成物と呼ぶ。)

非結晶性チタニルフタロシアニン組成物は単一の化学的方法、機械的な方法でも得られるが、よ

り好ましくは各種の方法の組合せによって得ることができる。

例えば、アシッドベースティング法、アシッドスラリー法、等の方法で粒子間の凝集を弱め、次いで機械的処理方法で摩砕することにより非結晶性粒子を得ることができる。摩砕時に使用される装置としては、ニーダー、パンバリーミキサー、アトライター、エッジランナーミル、ロールミル、ボールミル、サンドミル、SPEXミル、ホモキサー、ディスパーザー、アジター、ジョークラッシャー、スタンプルミル、カッターミル、マイクロナイザー等があるが、これらに限られるものではない。また、化学的処理方法として良く知られたアシッドベースティング法は、95%以上の硫酸に顔料を溶解もしくは硫酸塩にしたものを水または氷水中に注ぎ再析出させる方法であるが、硫酸および水を望ましくは5°C以下に保ち、硫酸を高速攪拌された水中にゆっくりと注入することにより、さらに条件良く非結晶性粒子を得ることが出来る。

その他、結晶性粒子を直接機械的処理できわめて長時間摩砕する方法、アシッドペースティング法で得られた粒子を前記溶媒等で処理した後摩砕する方法等がある。

非結晶性粒子は、昇華によっても得られる。例えば、真空下に於て各種方法で得られた原材料各々500°C~600°Cに加熱し昇華させ、基板上にすみやかに共蒸着析出させることにより得ることができる。

上記の様にして得られた非結晶性チタニルフタロシアニン組成物をテトラヒドロフラン中にて処理を行い、新たな安定した結晶を得る。テトラヒドロフランの処理方法としては各種攪拌槽に非結晶性チタニルフタロシアニン組成物1重量部に対し5~300重量部のテトラヒドロフランを入れ攪拌を行う。温度は加熱、冷却いずれも可能であるが、加温すれば結晶成長が早くなり、又、低温では遅くなる。攪拌槽としては通常のスターラーの他、分散に使用される、超音波ボールミル、サンドミル、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、マイ

処理したチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトル(第2図)も合わせて示す。これらの赤外吸収スペクトルから前記の方法で得られるチタニルフタロシアニン組成物が新規なものであることがわかる。

また、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折図を第4~7図に示す。このチタニルフタロシアニン組成物は、X線回折図において、ブラッグ角2 $\theta$ (但し $\pm 0.2$ 度の誤差範囲を含むものとする。)が27.3度に最大の回折ピークを示し、9.7度、24.1度に強いピークを示す物と、27.3度に最大のピークを示し7.4度、22.3度、24.1度、25.3度、28.5度に強いピークを示す物とがある。これらの違いは一般に回折線の強度は、各結晶面の大きさにほぼ比例することから同一構造結晶の各結晶面の成長度合が異なる為とみなされる。

本発明のチタニルフタロシアニンは、テトラヒドロフラン中で更に加熱攪拌を加え、結晶成長の促進を行っても赤外吸収スペクトルにおいて大きな

クロナイザー等や、コンカルブレンダーV型混合機等の混合機等が適宜用いられるがこれらに限られるものではない。これらの攪拌工程の後、通常はろ過、洗浄、乾燥を行い、安定化したチタニルフタロシアニンの結晶を得る。この時ろ過、乾燥を行わず、分散液に必要な応じ樹脂等を添加し、塗料化することもでき、電子写真感光体等の塗布膜として用いる場合、省工程となりきわめて有効である。

このようにして得られた本発明のチタニルフタロシアニン組成物赤外吸収スペクトルを第1図に示す。このチタニルフタロシアニンは、吸収波数( $\text{cm}^{-1}$ 、但し $\pm 2$ の誤差を含むものとする。)が1490、1415、1332、1119、1072、1060、961、893、780、751、730の点に特徴的な強いピークを示すものである。Nメチルピロリドン処理をしたチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトルと、アシッドペースト法[モザー・アンド・トーマス著「フタロシアニン化合物」(1963年発行)に記載されている $\alpha$ 形フタロシアニンを得るための処理方法]により

変化を示さず、きわめて安定した良好な結晶である。

また、本発明の電子写真感光体は、導電性基板上に、アンダーコート層、電荷発生層、電荷移動層の順に積層されたものが望ましいが、アンダーコート層、電荷移動層、電荷発生層の順で積層されたものや、アンダーコート層上に電荷発生剤と電荷移動剤を適当な樹脂で分散塗工されたものでも良い。又、これらのアンダーコート層は必要に応じて省略することもできる。本発明によるチタニル系フタロシアニン化合物を電荷発生剤として適当なバインダーを基板上に塗工することで、きわめて分散性が良く、光電変換効率がきわめて大である電荷発生層を得ることができる。

塗工は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター装置を用いて行ない、乾燥は、望ましくは加熱乾燥で40~200°C、10分~6時間の範囲で静止または送風条件下で行なう。乾

燥後膜厚は0.01から5ミクロン、望ましくは0.1から1ミクロンになるように塗工される。

電荷発生層を塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリケトン、ポリ塩化ビニル、塩ビ-酸ビ共重合体、ポリビニルアセタール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、100重量%以下、好ましくは40重量%以下が適してい

る。またこれらの樹脂は、1種または2種以上組合せて用いても良い。これらの樹脂を溶解する溶剤は樹脂の種類によって異なり、後述する電荷発生層やアンダーコート層を塗工時に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的にはベンゼン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ、などのエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、およびジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が用いられる。

電荷移動層は、電荷移動剤単体または結着剤樹脂に溶解分散させて形成される。電荷移動物質は公知のものいずれも用いることができる。電荷移動物質としては電子移動物質と正孔移動性物質があり、電子移動物質としては、クロルアニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引物質を高分子化したもの等がある。

正孔移動物質としては、ピレン、N-エチルカルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-エンチリデン-10-エチルフェノチアジン、N,N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズア

ルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- $\alpha$ -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-ピロリジノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノ、ベンズアルデヒド-1'-エチル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1'-プロピル-1'-ベンゾチアゾリルヒドラゾン、2-メチル-4-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1',1'-ジフェニルヒドラゾン、9-エチルカルバゾール-3-カルボキサルデヒド-1'-メチル-1'-フェニルヒドラゾン、1-ベンジル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-6-カルボキサルデヒド-1',1'-ジフェニルヒドラゾン、1,3,3-トリメチルインドレニン- $\omega$ -アルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、2,5-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(キノリル(2))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチル

アミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジン(2))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(6-メトキシ-ピリジル(2))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(3))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(レピジル(2))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-(P-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(ピリジル(2))-3-( $\alpha$ -メチル-P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(P-ジエチルアミノステリル)-4-メチル-5-(P-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-( $\alpha$ -ベンジル-P-ジエチルアミノステリル)-5-(P-ジエチルアミノフェニル)-6-ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(P-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(P-ジエチルアミノフェニル)-4-(P-ジエチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2-(P-ジエチルアミノステリル)-6-ジエチルアミノベンズオキサゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-0-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類、1,1-ジフェニル-P-ジフェニルアミノエチレン等のスチルベン系化合物、4,4'-3メチルフェニルフェニルアミノビフェニル等のトリアリールアミノ系化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂、ポリメチルフェニルシリレン等のポリシリレン樹脂等がある。

これらの有機電荷移動物質の他に、セレン、セレン-テルルアモルファスシリコン、硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。

これらの有機電荷移動物質の他に、セレン、セレン-テルルアモルファスシリコン、硫化カドミウムなどの無機材料も用いることができる。

また、これらの電荷移動物質は、1種または2種以上組合せて用いることができる。電荷移動層に用いられる樹脂は、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴムなどの絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどが用いられる。

又、これら樹脂に通常用いられる各種添加剤、例えば紫外線吸収剤や酸加防止剤等を適宜添加することは劣化防止に有効である。

塗工方法は、スピンコーター、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、浸漬コーター、ドクターブレード、ローラーコーター、カーテンコーター、ビードコーター等装置を用いて行ない、乾燥後膜厚は5から50ミクロン、

望ましくは10から20ミクロンになるように塗工されるものが良い。これらの各層に加えて、帯電性の低下防止と、接着性向上などの目的でアンダーコート層を導電性基板上に設けることができる。アンダーコート層として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性ポリアミド、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ゼラチン、ポリウレタン、ポリビニルブチラールおよび酸化アルミニウムなどの金属酸化物が用いられる。また、金属酸化物やカーボンブラックなどの導電性粒子を樹脂中に含有させても効果的である。

又、本発明の電子写真感光体は第8図の分光感度特性図に示すように800nm近傍の波長に吸収ピークがあり、電子写真感光体として複写機、プリンターに用いられるだけでなく、太陽電池、光電変換素子および光ディスク用吸収材料としても好適である。

以下、本発明の実施例について説明する。例の中で部とは、重量部を示す。

## (合成例1)

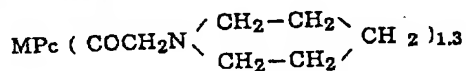
o-フタロジニトリル20.4部、四塩化チタン7.6部をキノリン50部中で200°Cにて2時間加熱反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製し、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、チタニルフタロシアニン(TiOPc)21.3部を得た。

## (合成例2)

アミノイミノイソインドレニン14.5部をキノリン50部中で200°Cにて2時間加熱し、反応後、水蒸気蒸留で溶媒を除き、2%塩酸水溶液、続いて2%水酸化ナトリウム水溶液で精製した後、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミドで十分洗浄後、乾燥することによって、無金属フタロシアニン8.8部(収率70%)を得た。

## (合成例3)

を形成してもよい。)で表されるフタロシアニン誘導体を得る。例えば、次式で表わされるフタロシアニン誘導体



を還元するには、ジエチレングリコール80部に水酸化カリウム6部を溶解し、これに上記フタロシアニン誘導体6部を十分細かく粉碎して加え、さらに抱水ヒドラジン10部を徐々に加え、約10時間還流する。得られた深青色スラリーを水に注ぎろ過、水洗、乾燥する。

表1に得られたフタロシアニン誘導体の例を示す。(ただし、MPcは各フタロシアニン残基を、またカッコ外の数字は分析による平均置換数を示す。MはH<sub>2</sub>, Cu, TiO, Zn等を示す)

(以下余白)

o-ナフタロジニトリル20部をキノリン50部中で200°Cにて4時間加熱反応後、2%塩酸水溶液で精製し、メタノール、N、N-ジメチルホルムアミドで洗浄後、乾燥し、無金属ナフタロシアニン15部を得た。

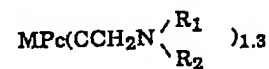
## (合成例4)

無金属及び金属フタロシアニン15部、ジクロロトルエン500部、塩化アセチルクロライド25部および塩化アルミニウム70部の混合物を60~80°Cで8時間撹拌し、その後水中に投入し固形分をろ過、水洗、乾燥し、次式で示される化合物を得た。



これに、アミン類を公知の方法で反応させることにより、種々のフタロシアニン誘導体を得た。

これらの各種フタロシアニン誘導体を公知の方法で還元することにより一般式



(式中R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ基または窒素原子とR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>とでヘテロ環

表1

合成例番号	誘導体
4-a	$\text{CuPc} \left( \text{COCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5 \right)_{1.1}$
4-b	$\text{CuPc} \left( \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagup \end{array} \right)_{2.2}$
4-c	$\text{CuPc} \left( \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5 \right)_{1.6}$
4-d	$\text{CuPc} \left( \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \diagup \end{array} \text{CH}_2 \right)_{2.2}$
4-e	$\text{CuPc} \left( \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right)_{2.0}$

## (合成例5)

常法によりクロルスルホン化した無金属フタロシアニン、銅フタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、チタニルフタロシアニンを各種アミンと反応させ表2に示されるフタロシアニン誘導体を得た。

(以下余白)



表2

合成例番号	誘導体
5-a	$\text{Pc} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SH} \quad 1.1 \\ \text{SO}_2\text{-NH-NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad 12.1 \end{array} \right.$
5-b	$\text{TiOPc} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SH} \quad 1.2 \\ \text{SO}_2\text{-NH-CH}_3 \quad 1.9 \end{array} \right.$
5-c	$\text{Pc} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{-NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})(\text{Br}) \quad 1.1 \\ \text{SO}_2\text{-NH-CH}_3 \quad 12.3 \\ \text{SO}_3\text{H} \quad 10.9 \end{array} \right.$
5-d	$\text{CuPc} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \quad 0.9 \\ (\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5) \quad 12.1 \end{array} \right.$
5-e	$\text{CuPc} \left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{NH}_4^+ \quad 3.5 \end{array} \right.$
5-f	$\text{NiPc} \left\{ \text{SO}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad 1.7 \right.$
5-g	$\text{CoPc} \left\{ \text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_7 \quad 10.9 \right.$

部およびポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学Z-200)100部トルエン/THF(1/1)500部に溶解した溶液を乾燥膜厚が15 $\mu\text{m}$ となる様に塗布し電荷移動層を形成した。

この様にして、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。この感光体の半減露光量(E1/2)を静電複写紙試験装置(川口電機製作所EPA-8100)により測定した。即ち暗所で-5.5KVのコロナ放電により帯電させ次いで照度5luxの白色光で露光し、表面電位の半分に減衰するのに必要な露光量E1/2(lux.sec)を求めた。

#### (実施例2)

電荷移動物質に4-ジベンジルアミノ-2-メチルベンズアルデヒド、1,1'-ジフェニルヒドラゾンを用い、更に2-ヒドロキシ-4-メトキベンゾフェノンに2部添加した以外実施例1と同様にし電子写真特性を測定した。

#### (実施例3)

電荷移動物質に1-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン6カルボキシアリデヒド1,1'-ジフェニルヒ

#### (実施例1)

合成例1で得たチタニルフタロシアニン100部と前記合成例4で得られた表1に示す各誘導体各10部を、氷冷した98%硫酸に溶解し、水に沈殿させてろ過、水洗、乾燥することによって両者の均一な組成物を得る。この組成物10部をテトラヒドロフラン200部中で約5時間攪拌を行い、ろ過洗浄を行い乾燥後9.5部のチタニルフタロシアニン組成物結晶を得た。

この様にして得た物の赤外吸収スペクトルは第1図の様な新しいものであった。又X線回折図は第5図のようであった。この様にして得たチタニルフタロシアニン組成物0.4g、ポリビニルブチラール0.3g、THF30gと共にボールミルで分散した。この分散液をアルミニウム蒸着層を有するポリエステルフィルム上にフィルムアプリーケーターで乾燥膜厚が0.2 $\mu\text{m}$ となる様に塗布し、100°Cで1時間乾燥し、電荷発生層を得た。この様にして得られた電荷発生層の上に電荷移動剤としてジエチルアミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン100

ドラゾンをを用いた以外実施例1と同様にし、評価した。

#### (実施例4)

実施例1と同様にし得た電荷発生層に精製したポリメチルフェニルシリレン50部をトルエン100部に溶解させ乾燥膜厚が12 $\mu\text{m}$ となる様に塗布し電荷移動層を形成した。以下実施例1と同様に電子写真特性を測定した。

#### (実施例5)

合成例1で得たチタニルフタロシアニン1部と合成例2で得た無金属フタロシアニン0.05部とを5°Cの98%硫酸30部の中に少しずつ溶解し、その混合物を約1時間、5°C以下の温度を保ちながら攪拌する。続いて硫酸溶液を高速攪拌した500部の氷水中に、ゆっくりと注入し、析出した結晶を濾過する。結晶を酸が残量しなくなるまで蒸留水で洗浄し、ウェットケーキを得る。そのケーキ(含有フタロシアニン量1部と過程して)をテトラヒドロフラン100部中で約1時間攪拌を行い、ろ過、テトラヒドロフランによる洗浄を行い顔料含有分が0.95部であるチタ

ニルフトロシアニン組成物のテトラヒドロフラン分散液を得た。一部乾燥させ、赤外吸収スペクトルとX線回折像を調べた。結果第1図及び第6図と同様であった。

次に本組成物が乾燥重量で1.5部、ブチラール樹脂(積水化学製BX-5)1部テトラヒドロフラン80部となる様に塗料を超音波分散機を用いて調製した。この分散液をポリアミド樹脂(東レ製CM-8000)を0.5 $\mu$ mコーティングしたアルミ板上に乾燥膜厚が0.2 $\mu$ mになるように塗布し電荷発生層を得た。その上に電荷移動剤として1,1, P-ジメチルアミノベンズ4,4ジフニル2ブチレンを用い、更に2,4ビスn-(オクチルチオ)-6-(4ヒドロキシ3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン2部を添加した以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、測定した。

#### (実施例6)

実施例5の無金属フトロシアニンの代わりに合成例3で得た無金属ナフトロシアニンを0.05部用いた他は、実施例5と同様に試料を作成し、赤外吸収ス

びX線回折像は第1図及び第4図のようであった。以下感光体を実施例1と同様に作成し測定評価した。

表 3

実施例番号	誘導体
8-a	Pc-Cl) 4.0
8-b	Pc-Br) 12.1

ただし、表3中Pcは無金属フトロシアニン残基を示す。

#### (実施例9)

実施例8の塩素化無金属フトロシアニン1部の代わりに各々合成例5-a, 5-b, 5-d, 5-f, 5-g各5部を用いた以外は実施例1と同様にして感光体を作成し測定した。

#### (実施例10)

実施例1で得られたチタニルフトロシアニン1部とp-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1,1ジフェニルヒドラゾン0.7部、ポリエステル樹脂(バイロン200東洋紡製)をテトラヒドロフラン、トルエン(1/1)混合液に溶解した溶液42部をガラスビーズと共に

ベクトルが第1図と同様であることを確認し、次いで感光体にして測定した。

#### (実施例7)

銅テトラビリジノボルフィラジンを公知の方法によって合成した。

チタニルフトロシアニン100部と上記銅テトラビリジノボルフィラジン10部とを濃硫酸に溶解し水中に投入、ろ過、水洗、乾燥して均一で微細な結晶を得た。さらに実施例5同様にテトラヒドロフランで洗浄した結果、赤外吸収スペクトル、及びX線回折像は第1図及び第7図のようであった。以下感光体を実施例1と同様に作成し、測定評価した。

#### (実施例8)

常法により表3のフトロシアニン誘導体8-a及び8-bを合成した。チタニルフトロシアニン100部と上記塩素化無金属フトロシアニン1部とを濃硫酸に溶解し、水中に投入、ろ過、水洗、乾燥して均一で微細な結晶を得た。これを実施例5同様にテトラヒドロフランで洗浄した結果赤外吸収スペクトル及

ガラス容器にてペイントコンディショナーで分散した後、乾燥膜厚が12 $\mu$ mとなる様にアルミ板上に塗布し、単層型電子写真感光体を作成した。帯電印加電圧を+5.5KVとした以外は実施例1と同様に測定し特性を評価した。

#### (比較例1, 2)

合成例1で得られる硫酸処理前のオキシチタニウムフトロシアニンをNメチルピロリドンにて洗浄処理を行い赤外吸収スペクトルで第3図に見られる結晶を得た(比較例1)。

又、硫酸処理直後に得られる非結晶性フトロシアニンの赤外吸収スペクトル第2図の様であった(比較例2)。

これらを用いてそれぞれ分散溶媒をジクロルメタン、トリクロルエタン混合液(1/1)に変更した以外は実施例1と同様にして感光体を作成し、評価した。

以上示した実施例1~10および比較例2の初期表面電位、2秒後暗減衰率、半減露光量、光照射5秒後表面電位をまとめて表4に示す。

表 4

	$V_0(V)$	$V_2/V_0(\%)$	$E_{\frac{1}{2}}(lux \cdot s)$	$V_R(V)$
実施例1-a	-718	89	0.6	-8
1-b	-695	90	0.9	-12
1-c	-688	88	0.5	-6
1-d	-697	89	0.9	-15
1-e	-709	90	0.7	-9
2	-685	88	0.7	-7
3	-712	89	6.8	-11
4	-725	92	0.9	-21
5	-748	92	0.7	-18
6	-729	91	0.7	-15
7	-692	88	0.6	-5
8-a	-695	89	0.4	-4
8-b	-678	88	0.4	-3
9-a	-695	87	0.5	-5
9-b	-677	86	0.4	-3
9-d	-690	87	0.5	-5
9-f	-683	86	0.4	-4
9-g	-672	86	0.4	-4
10	+655	92	1.0	+17
比較例1	-580	85	1.3	-22
2	-650	90	1.2	-20

 $V_0$  初期表面電位 $V_2$  2秒後表面電位 $V_2/V_0$  2秒後暗減衰率 $E_{\frac{1}{2}}$  半減露光量 $V_R$  光照射5秒後表面電位

(発明の効果)

以上のように本発明の材料は、新規な安定な結晶体であり、溶剤に対し安定な為、塗料とする場合、溶剤選択が容易になり、分散の良好な、寿命の長い塗料が得られるので、感光体製造上重要な、均質な製膜が容易となる。得られた電子写真感光体は、特に半導体レーザ波長域に対して高い光感度を有し、特に高速・高品位のプリンタ用感光体として有効である。

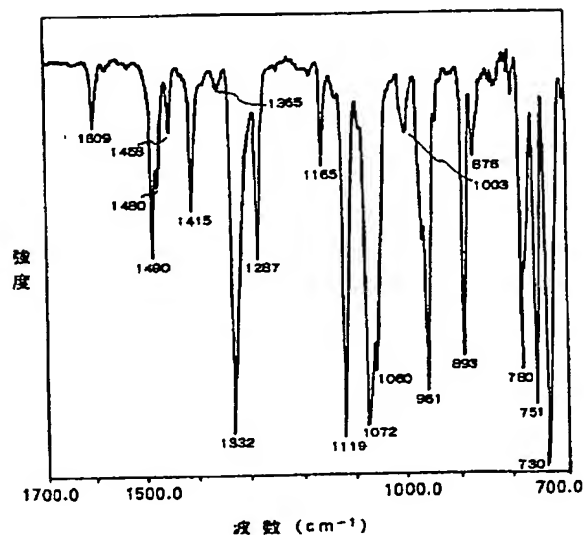
図面の簡単な説明

第1図は本発明によるチタニルフタロシアニン組成物の赤外吸収スペクトル図、第2図、第3図はそれぞれ比較例2,1により得られた公知のチタニルフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図、第4~7図は

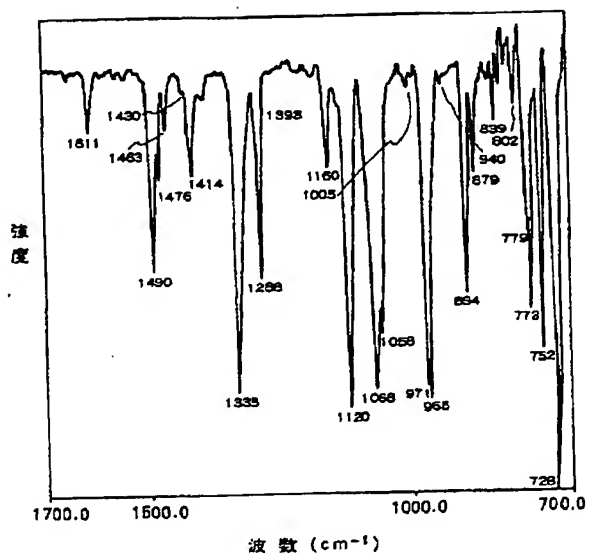
同品のX線回折図、第8図は実施例により得た本発明の電子写真感光体の分光感度特性図を示す。

代理人 弁理士 内原 晋

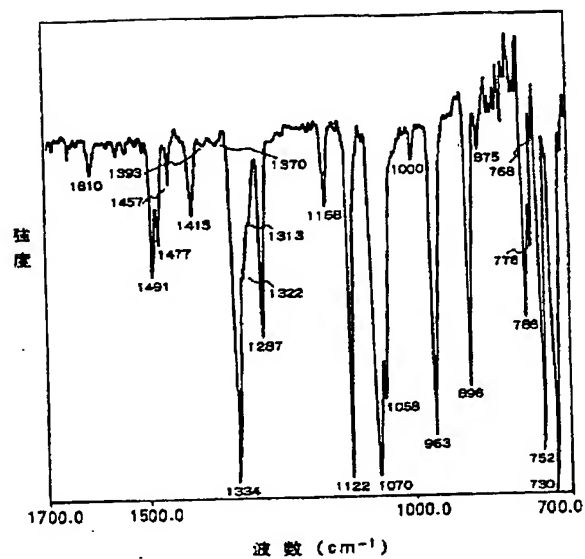
第 1 図



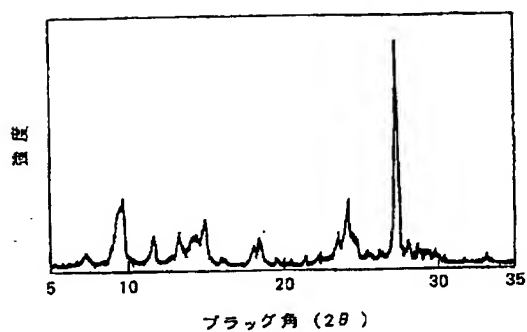
第 2 図



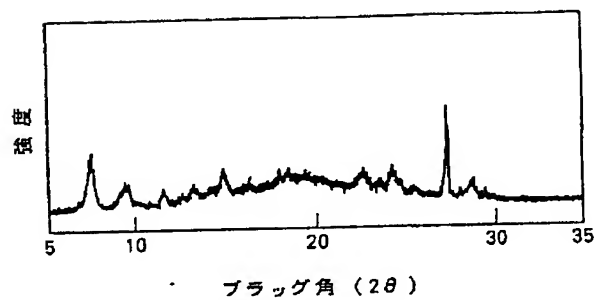
第 3 図



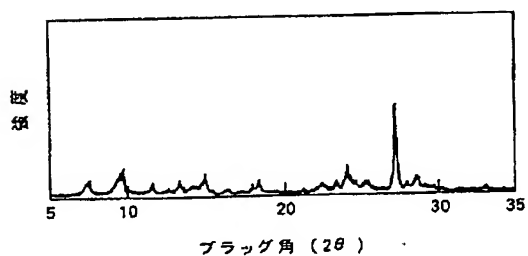
第 4 図



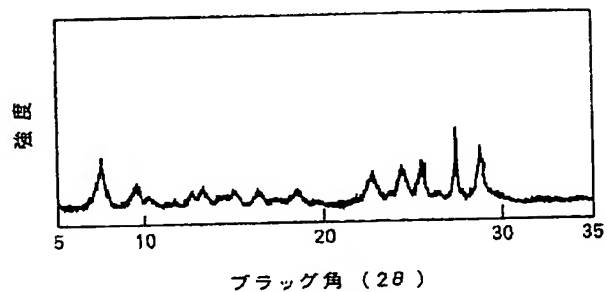
第 6 図



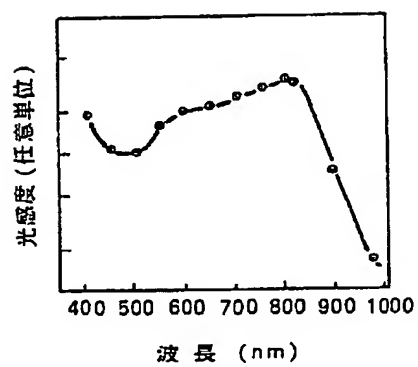
第 5 図



第 7 図



第 8 図



This Page Blank (uspto)